

①日本国特許庁

①特許出願公開

公開特許公報

昭53—134992

⑤Int. Cl.²

識別記号

⑥日本分類

庁内整理番号

④公開 昭和53年(1978)11月25日

D 06 M 15/72

48 D 0

6122—47

D 06 M 15/10

48 D 951

7132—47

発明の数 1

D 06 M 15/48

48 D 97

7132—47

審査請求 有

(全 6 頁)

④仕上加工方法

⑦発明者 竹内崇郎

京都市伏見区西大手町307番地

⑧特 願 昭52—43769

同 西村元広

⑨出 願 昭52(1977)4月15日

宇治市宇治戸ノ内33番地

⑩発明者 雨宮邦夫

⑪出願人 ユニチカ株式会社

京都市伏見区深草西浦町2丁目
2番地の1

尼崎市東本町1丁目50番地

明 細 書

1 発明の名称

仕上加工方法

2 特許請求の範囲

分子量約400～4000のポリエチレングリコールジアミンと分子量44～2000のポリエチレングリコールグリシジルエーテルが1対1ないし1対5のモル比で存在する水溶液を繊維製品に付与することにより繊維重量に対して1%以上の固型分を付与せしめる第1工程、ひきつづき乾燥後、直ちに130℃～150℃の温度にて熱処理する第2工程、さらに室温にて24時間以上放置させる第3工程、次いで分子量が約1000～3000のポリエチレングリコールとテレフタル酸の平均重縮度が3～10である重縮合物を繊維重量に対して0.1～5%含む水溶液中で処理する第4工程より成ることを特徴とする繊維製品の帯電防止、吸水、防汚加工方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は繊維製品に永久的な帯電防止性、吸水

性及び防汚性を付与せしめる加工方法に関するものである。

一般に合成繊維は疎水性であり、湿分を吸収する能力は乏しく、また疎水性のため、油性汚れが付着した場合、洗濯を行なっても汚れを完全に除去することが困難であり、さらに洗濯時に洗浴中の汚れを吸着して色が黒ずむなどの欠点を有している。さらに合成繊維は静電気を蓄積しやすく、脱着時の電撃による不快感や、空気中の塵を吸収しての汚れなど多くの障害がある。

これらの欠点をなくするため、従来より種々の方法が考えられているが永久的に帯電防止性、吸水性及び防汚性を繊維製品に付与せしめる方法は全くなく、洗濯前にこれらの性能を有しているものも繰り返しの洗濯またはドライクリーニングに対する耐久性は有していない。また帯電防止性については低温、低湿の環境下において秀れた性能を示すものは少なく、さらに繊維の変色、風合の硬化、強力低下や染色堅牢度の低下などの欠点を有しているものが多く、現在実用化されている満

足な方法は全くない。

従来の方法のなかで、ホリアルキレングリコールを含む化合物を繊維製品に付与せしめることにより、合成繊維の帯電防止性、吸水性、防汚性を向上せしめる方法はよく知られているが、現在までに提案されている方法は繰り返しの洗濯、ドライクリーニングに対する耐久性は全くなく、さらに染色堅牢度を低下せしめる欠点を有している。

特にホリアルキレングリコールホリグリシジルエーテルとホリアミンまたは酸性触媒を併用して永久帯電防止性を繊維製品に付与せしめる方法は有名であるが、繊維の黄変、被染物の変色、染色堅牢度の低下および風合の硬化などの欠点を有している。

またポリエチレングリコールとテレフタル酸の縮重合物をポリエステル繊維に処理して、帯電防止性、吸水性、防汚性をポリエステル繊維に付与せしめる方法も知られているが、染色堅牢度を低下せしめる欠点を有しており、またくり返しの洗濯、ドライクリーニングに対する耐久性はほとんどなく、さらにこの方法はポリエステル繊維にしか応用できない。

本発明者は先に特殊なポリエチレングリコールジアミンと特殊なポリエチレングリコールジグリシジルエーテルを使用して特別な処理を行なうことにより、優秀な帯電防止性を繊維製品に付与せしめる永久帯電防止加工方法を見い出して、この加工方法において特殊なポリエチレングリコールとテレフタル酸の縮重合物を特殊処理することにより、繊維製品に全く悪影響を与えることなく50回以上の洗濯、ドライクリーニングに耐え、低温、低湿の環境下でも秀れた効果を発揮する帯電防止性、吸水性および防汚性を繊維製品に付与せしめる加工方法を見だし本発明に到達したものである。

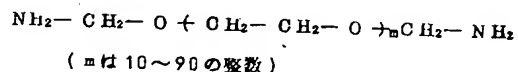
すなわち、本発明は分子量約400~4000のポリエチレングリコールジアミンと分子量44~約2000のポリエチレングリコールジグリシジルエーテルが1対1ないし1対5のモル比で存在する水溶液を繊維製品に付与することにより繊維重量に対し

て1%以上の固型分を付与せしめる第1工程、ひきつづき乾燥後直ちに130℃~150℃の温度にて熱処理を行なう第2工程、さらに室温にて24時間以上放置させる第3工程、次いで分子量が約1000~3000のポリエチレングリコールとテレフタル酸の平均縮合度が3~10である縮重合物を繊維重量に対して0.1~5%含む水溶液中で処理する第4工程より成ることを特徴とする繊維製品の帯電防止、吸水、防汚加工方法である。

本発明方法においては、ポリエチレングリコールジアミンとポリエチレングリコールジグリシジルエーテルを繊維に付与せしめ、繊維上で導電性の3次元構造高分子膜を形成せしめた後にポリエチレングリコールとテレフタル酸の縮重合物の水溶液で処理することが重要であり、この方法によってのみ、低温、低湿の環境下においても優秀な効果を示し、繰り返しの洗濯、ドライクリーニングに耐えうる帯電防止性を繊維製品に付与せしめると同時に繰り返しの洗濯、ドライクリーニングに耐えうる吸水性、防汚性をポリエステル繊維の

みでなく全ての合成繊維に付与せしめることができるのである。ポリエチレングリコールジアミンとポリエチレングリコールジグリシジルエーテル並びにポリエチレングリコールとテレフタル酸の縮重合物を同時に繊維に付与せしめても、またポリエチレングリコールジアミンとポリエチレングリコールジグリシジルエーテルが高分子膜を繊維上に形成せしめる以前にポリエチレングリコールとテレフタル酸の縮重合物を繊維に付与せしめても一時的な効果は得られるが、繰り返しの洗濯、ドライクリーニングに耐える帯電防止性、吸水性、および防汚性を得ることはできない。

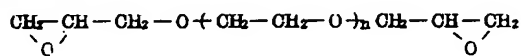
本発明方法で使用するポリエチレングリコールジアミンは一般式が



で表わされるもので、ポリエチレングリコールにイソシアネートを付加せしめ、これに水素を添加することによって得られる。ポリエチレングリコールの分子量は約400~4000のものが使用可能で

あり、分子量が400以下の場合充分な帯電防止性を繊維に与えることができない。また分子量が4000以上のものは水に難溶で使用することが困難である。

ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルは一般式が



(n は1~45の整数)

で表わされ、ポリエチレングリコールのエピクロルヒドリンより誘導される。ポリエチレングリコールの分子量が44~約2000のもので使用可能であり、分子量2000以上のものは繰り返しの洗濯、ドライクリーニングに対して充分な耐久性を有する帯電防止性を繊維に付与せしめることができない。

ポリエチレングリコールジアミンとポリエチレングリコールジグリシジルエーテルはモル比率にて1対1から1対5の範囲で使用すべきであり、この範囲よりポリエチレングリコールジアミンが

めることが困難であり、重合度が10以上になると、ポリエチレングリコールの分子量にもよるか、水に難溶の重合体となり、使用することが困難である。

先にも述べたように本発明方法は4つの工程より成ることを特徴としている。

まず第1工程でポリエチレングリコールジアミンとポリエチレングリコールジグリシジルエーテルの混合水溶液に被処理物を含浸せしめて均一に絞るか、またはスプレーで散布するかにより、ポリエチレングリコールジアミンとポリエチレングリコールジグリシジルエーテルの混合物を繊維に付与せしめ、次いで通常の方法にて100℃~130℃の温度で乾燥を行なう。

乾燥後直ちに130℃~150℃の熱処理を30秒~2分間行なう(第2工程)が、この工程は本発明方法の重要な工程の一つであり、この工程を省いても帯電防止性能を繊維に付与せしめることは可能であるか、50回以上の洗濯、ドライクリーニングに耐える帯電防止性能を付与せしめること

多くなると繊維の黄変や被染色物の変色を起し、またポリエチレングリコールジグリシジルエーテルがこの範囲より多くなると繰り返しの洗濯、ドライクリーニングに対する耐久性が全く得られない。

ポリエチレングリコールジアミンとポリエチレングリコールジグリシジルエーテルの使用量は被処理物の種類、形態により異なるが繊維重量に対して両者の合計が固形分で1%以上必要であり、1%以下では充分な帯電防止性能を繊維に付与することができない。

ポリエチレングリコールとテレフタル酸の重合体のポリエチレングリコールの分子量は1000~3000が好ましく、分子量が1000以下であれば目的とする充分な性能は得られず、また分子量が3000以上になれば重合度にも影響されるが水に難溶となり使用上、取扱いが困難となる。ポリエチレングリコールとテレフタル酸の重合度は3~10が適当であり、重合度が3以下の場合、耐久性を有する吸水、防汚性能を繊維に付与せし

はできない。この熱処理は乾燥直後少なくとも2時間以内に行なう必要があり、乾燥後長く放置すると最終的に得られる帯電防止性能にバラツキがでてくる。また熱処理条件は被処理物の種類、形態によって異なるが130℃~150℃で30秒~2分間の範囲で行なうべきであり、温度が150℃を越えたり、2分間以上の処理を行なうと繊維の黄変、被染物の変色がおきる。

熱処理を行なった後、室温にて24時間以上放置(第3工程)し、次いでポリエチレングリコールとテレフタル酸の重合体の水溶液で処理(第4工程)を行なうが、第2工程の熱処理後、第3工程の放置時間を削いて直ちに第4工程の処理を行なうと、耐久性を有する帯電防止性能を繊維に付与せしめることができない。また放置期間中に60℃以上の高温で長時間置くと、繊維の黄変、被染物の変色がおこるので注意しなければならない。

以上の3工程により耐久性を有する帯電防止性を繊維に付与せしめることができ、一時的な吸水、

防汚性も得られるが、耐久性のある吸水、防汚性を繊維に与えることはできず、第4工程のポリエチレングリコールとテレフタル酸の重合物の水溶液で処理することにより50回以上の繰り返しの洗濯、ドライクリーニングに対する耐久性を有する吸水、防汚性能が得られる。

一般に前述の本発明方法のような処理を行わずにポリエステル繊維をポリエチレングリコールとテレフタル酸の重合物の水溶液で処理して、吸水、防汚加工を行なう場合、繊維重量に対し10%以上の該重合物の水溶液中で、100℃以上の温度にて長時間の処理を行なう必要があるが、本発明方法の如くポリエチレングリコールジアミンとポリエチレングリコールジグリシジルエーテルを繊維に付与し、前記の特別処理を行なった後、該重合物の水溶液で処理する場合は、被処理物の種類、型態によって異なるが、被処理物重量に対し0.1~5%の該重合物の水溶液で処理すれば充分であり、温度60℃~90℃にて10~30分間の処理を行なうことにより、ポリエステル繊維

特開昭53-134992(4)
に限らず全ての合成繊維に繰り返しの洗濯、ドライクリーニングに耐え得る吸水、防汚性能を繊維に与えることができる。該重合物が被処理物重量に対し0.1%以下の水溶液で処理を行なっても目的とする性能は得られない。

上記のポリエチレングリコールとテレフタル酸の重合物の水溶液処理においては同時に未反応のポリエチレングリコールジアミン、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル及び余分の水溶性中間反応生成物を洗浄除去する効果をも有しており、良好な風合を得ることができる。

該重合物の水溶液処理用の機械装置としては、被処理物の種類、型態により適当なものを選べばよく、オーバーマイヤー型染色機、ビーム型染色機、ジッガー、ウインス、液流型染色機などのバッチ式染色機を使用すればよい。

以下、実施例によって本発明方法を具体的に説明するが、実施例中の帯電防止性、吸水性、防汚性の測定方法は次の通りである。

(帯電防止性能)

試料を絶乾後、20℃ 40%RHの雰囲気中に48時間放置後、次の半減期及び摩擦帯電圧の測定を行なった。

1) 半減期

尖戸商会(株)製のスタティックオネストメーターを使用し、試料を1730RPMの速度で回転する回転板に置き、一端から10,000Vの電圧をかけ、他端からオシロスコープで試料の帯電圧を検出する。負荷電圧を取り去った後、試料の初期帯電圧が半減するまでの時間を測定した。

11) 摩擦帯電圧の測定方法

興亜商会(株)製のロータリースタティックメーターを使用し試料を回転速度725RPMで綿布金巾3号と荷重400gで摩擦せしめ、オシロスコープで帯電圧を測定した。

(吸水性能)

20℃ 65%RHの室にて1昼夜放置して調湿した試料について次の方法で測定を行なった。

1) 滴下法

試料に0.04mlの水滴を滴下し、水滴の特殊な

反射がなくなるまでの時間を測定した。

11) 吸上げ法

巾2.5cmの試料の一端を水に浸し、3分間に吸い上げられた水の高さを測定した。

(防汚性能)

1) 再汚染性

ランド・オ・メーターにて試料(10cm×10cm)3枚と汚れの薬¹1gおよび洗剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダとトリポリリン酸の5%水溶液)200mlにて40℃で1時間の汚れ付着処理を行ない、布の汚れ具合をグレースケールで判定した。

11) 汚染性

洗剤を使用せずに汚れの薬¹のみで再汚染性測定法と同様の汚れ付着処理を行ない、布の汚れ具合をグレースケールで判定した。

111) 残留汚れ

汚染性を判定した試料をランド・オ・メーターにて洗剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダとトリポリリン酸ソーダの5%水溶液)200mlにて

40℃で15分間の洗浄を行ない汚れ具合をグレースケールにて判定した。

※ 汚れの素：ドライクリーニング汚れ、人工油性汚れ（ステアリン酸 15%、オレイン酸 15%、牛脂硬化油 15%、オリブ油 15%、セチルアルコール 10%、コレステロール 5%、固型パラフィン 25%）および電気掃除機採取汚れ（家庭用 200メッシュ）を 1：2：3 の割合に混合したもの。

iv) OR 性

NuJol（試薬 1 級）を試料に 0.2 ml 滴下し、20 時間室温にて放置後、家庭洗濯機（松下電器（株）製全自動洗濯機 NA-5580 型）にて新ザブ（花王石鹼（株）製洗剤）を 1ℓ 使用して洗濯を行ない、付着状態をグレースケールにて判定した。

（洗濯方法）

松下電器（株）製全自動洗濯機 NA-5580 型を使用し、新ザブ（花王石鹼（株）製）を 0.5ℓ 入れて 40℃で 10 分間の洗濯を行ない、さらに常温で 5 分

間のすすぎを 3 回行なった後脱水、乾燥する 1 サイクルを洗濯 1 回とした。

（ドライクリーニング方法）

シリンダ型ドライクリーニング試験機を使いバークレン中で常温にて 15 分間の処理を行ない軽くすすいだ後、脱水、乾燥する 1 サイクルをドライクリーニング 1 回とした。

実施例 1

ポリエステル加工糸を使って製織した綾織物について通常の精練、染色、乾燥を行なった後、次の(A),(B),(C)の各処理を行なった。本発明方法は(C)に該当する。(A),(B)は各々比較例である。

(A) 分子量 2000 のポリエチレングリコールとテレフタル酸の重合化合物（平均分子量 7000）1 重量部と水 999 重量部より成る水溶液にて浴比 1 対 20 で 90℃、20 分間の処理を行ない、次いで水洗、乾燥した。

(B) ポリエチレングリコールの分子量が 1000 のポリエチレングリコールジアミン 20 重量部、ポリエチレングリコールの分子量が 600 のポリエチレ

ングリコールジグリシジルエーテル 20 重量部および水 960 重量部より成る混合水溶液中に浸漬し、破り率 60% で均一に破り、100℃で 3 分間乾燥した後直ちに 145℃、1 分間の熱処理を行ない、さらに 48 時間室温にて放置した後、90℃20 分間の湯洗を行ない、乾燥した。

(C) 上記(B)のポリエチレングリコールジアミンとポリエチレングリコールジグリシジルエーテルの混合水溶液を同一方法で付与せしめた後、同一条件で乾燥、熱処理及び放置し、次いで前記(A)と同様のポリエチレングリコールとテレフタル酸水溶液にて浴比 1 対 20 で 90℃、20 分間の処理を行ない、水洗、乾燥した。

上記(A),(B),(C)の各処理によって得られた処理布について、耐洗濯試験および耐ドライクリーニング試験を各々 0 回、5 回、10 回、50 回行なった後に帯電防止性能、吸水性能、防汚性能を測定した。その測定結果を第 1 表～第 3 表に示した。

第 1 表（帯電防止性）

項目	工程	未洗	洗濯 5 回後	洗濯 10 回後	洗濯 50 回後	ドライクリーニング 5 回後	ドライクリーニング 10 回後	ドライクリーニング 50 回後
半減期(秒)	未処理	100以上	100以上	—	—	100以上	—	—
	A(比較例)	4.0	100以上	—	—	100以上	—	—
	B(比較例)	2.3	1.0	1.1	2.1	2.1	1.0	1.1
	C(本発明)	0.5	1.0	1.2	2.5	1.0	1.5	1.5
摩擦帯電圧(V)	未処理	7000	8800	—	—	7900	—	—
	A	300	5700	—	—	6000	—	—
	B	250	100	100	200	100	100	100
	C	150	100	100	200	100	100	100

第 2 表（吸水性）

項目	工程	未洗	洗濯 5 回後	洗濯 10 回後	洗濯 50 回後	ドライクリーニング 5 回後	ドライクリーニング 10 回後	ドライクリーニング 50 回後
滴水	未処理	10	180以上	—	—	180以上	—	—
	A	1以下	180以上	—	—	180以上	—	—
	B	1以下	180以上	—	—	180以上	—	—
	C	1以下	1 以下	1以下	2	1 以下	1 以下	1以下
吸上げ法(cm)	未処理	5.0	0.1	—	—	0.1	—	—
	A	10.5	0.1	—	—	0.1	—	—
	B	11.0	0.1	—	—	0.1	—	—
	C	12.0	9.3	8.0	7.5	10.0	10.0	9.0

第3表 (防汚性)

項目	洗濯回数	未洗	洗濯5回後	洗濯10回後	洗濯50回後	ドライクリーニング5回後	ドライクリーニング10回後	ドライクリーニング50回後
再汚染性	未処理	2	2	—	—	2	—	—
	A	5	2	—	—	2	—	—
	B	5	2	—	—	2	—	—
	C	5	5	4—5	4	5	5	4
汚染性	未処理	1	1	—	—	1	—	—
	A	3—4	1	—	—	1	—	—
	B	3—4	1	—	—	1	—	—
	C	3—4	3—4	5	3	3—4	3—4	3
残留汚れ	未処理	2	2	—	—	2	—	—
	A	5	2	—	—	2	—	—
	B	5	2	—	—	2	—	—
	C	5	5	5	4	5	5	4
O.B.性	未処理	2	2	—	—	2	—	—
	A	5	2	—	—	2	—	—
	B	5	2	—	—	2	—	—
	C	5	5	5	4	5	5	4

第1～第3表から明らかな如く、比較例(A)では耐久性のある帯電防止性、吸水性及び防汚性が得られず、また比較例(B)では耐久性を有する帯

特開昭53-134992(6)

電防止性は得られるが、耐久性のある吸水性及び防汚性は得られなかった。これに対し(C)の本発明方法では50回の繰り返しの洗濯及びドライクリーニングに耐える帯電防止性、吸水性及び防汚性を繊維に付与せしめることができた。

特許出願人 ユニチカ株式会社

JP 53-134,992 A

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002203588

WPI Acc No: 1979-02729B/ 197902

Antistatic, water-absorbing and antifouling treatment of textiles - comprises applying aq. soln. contg. polyethylene glycol diamine and -diglycidyl ether, heat treating, standing etc.

Patent Assignee: UNITIKA LTD (NIRA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 53134992	A	19781125			197902	B
-------------	---	----------	--	--	--------	---

JP 82014471	B	19820324			198215	
-------------	---	----------	--	--	--------	--

Priority Applications (No Type Date): JP 7743769 A 19770415

Abstract (Basic): JP 53134992 A

Process comprises (a) applying aq. soln. contg. polyethylene glycol diamine of mol. wt. 400-4000 and polyethylene glycol diglycidyl ether of mol. wt. 44-2000 at a molar ratio of 1:1-1:5 to provide the textile with >1% of the solid; (b) heat-treating at 130-150 degrees C, immediately after drying; (c) standing for >24 hrs. at room temp.; and (d) treating in an aq. soln. of polycondensn. prod. with ave. polycondensn. degree 3-10 from polyethylene glycol of mol. wt. 1000-3000 and terephthalic acid.

Process is used e.g. to treat polyesters.

Derwent Class: A23; A25; A87; F06

International Patent Class (Additional): D06M-015/72

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)